

CLIPPEDIMAGE= JP407030074A

PAT-NO: JP407030074A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07030074 A

TITLE: CAPACITOR FOR NON-VOLATILE MEMORY

PUBN-DATE: January 31, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KITO, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MURATA MFG CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05153605

APPL-DATE: June 24, 1993

INT-CL (IPC): H01L027/10;H01L021/822 ;H01L021/8242 ;H01L027/04
;H01L027/108

ABSTRACT:

PURPOSE: To almost avoid the decrease in the inverted charge resultant from the residual polarization or the inversion of residual polarization by a method wherein aluminum oxide layer and metallic oxide layer are formed on the interfaces respectively between a lower electrode and a ferroelectric thin film and between an upper electrode and the ferroelectric thin film.

CONSTITUTION: Within the title capacitor for non-volatile memory using a ferroelectric thin film 1, a lower electrode 2 is formed on a semiconductor substrate 4 with an insulating oxide film 5 formed thereon by surface oxidizing process. Next, the ferroelectric thin film 1 is formed on the lower electrode 2 further to form an upper electrode 3 on the thin film 1. The lower electrode 2 especially comprises an alloy containing aluminum while an aluminum oxide layer 2a is formed on the interface between the lower electrode 2 and the thin

film 1. Furthermore, a metallic oxide layer 3a is formed on the interface between the upper electrode 3 and the thin film 1. Through these procedures, the aluminum oxide layer 2a and the metallic oxide layer 3a can avoid the interdiffusion of the element and ions between the ferroelectric thin film 1 and the metallic electrode 3 and 2 due to the inverted polarization.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-30074

(43) 公開日 平成7年(1995)1月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 27/10	4 5 1	7210-4M		
21/822				
21/8242				
		8832-4M	H 0 1 L 27/ 04	C
		7210-4M	27/ 10	3 2 5 J
			審査請求 未請求 請求項の数1	OL (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-153605

(22) 出願日 平成5年(1993)6月24日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 木藤 英雄

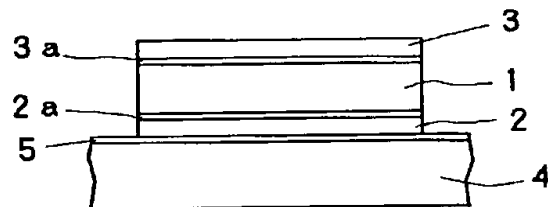
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 不揮発性メモリ用キャパシタ

(57) 【要約】

【目的】 不揮発性メモリに必要とされる 10^{13} 回以上の分極反転、すなわち情報の書き込みを行っても、残留分極、あるいは残留分極の反転に伴う反転電荷量の減少がほとんどない強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタを提供すること。

【構成】 表面に酸化絶縁膜が形成された半導体基板上に、下部電極を形成し、その下部電極上に強誘電体薄膜を形成し、その強誘電体薄膜上に上部電極を形成した不揮発性メモリ用キャパシタにおいて、下部電極はアルミニウムを含む合金からなり、下部電極と強誘電体薄膜の界面にアルミニウムの酸化層を形成し、上部電極と強誘電体薄膜の界面に金属の酸化層を形成した不揮発性メモリ用キャパシタ。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面酸化処理により表面に酸化絶縁膜が形成された半導体基板上に、下部電極を形成し、その下部電極上に強誘電体薄膜を形成し、その強誘電体薄膜上に上部電極を形成した不揮発性メモリ用キャパシタにおいて、下部電極はアルミニウムを含む合金からなり、下部電極と強誘電体薄膜の界面にアルミニウムの酸化層を形成し、上部電極と強誘電体薄膜の界面に金属の酸化層を形成したことを特徴とする不揮発性メモリ用キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータの高性能化、小形化の進展にともない、メモリデバイスの小形化、不揮発性メモリ化の要求が益々増大してきている。こうした中で、メモリデバイスのキャパシタとして、その高い誘電率を利用して大きなキャパシタ容量が得られ、かつ分極反転ができ、ヒステリシスによる不揮発性を有する強誘電体材料が大きく期待されている。

【0003】従来の強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタは、図5に示すように、表面酸化処理により表面に酸化絶縁膜5が形成された半導体基板上4に、下部電極2を形成し、その下部電極2上に強誘電体薄膜1を形成し、その強誘電体薄膜1上に上部電極3を形成した構成となっている。そして、下部電極2は強誘電体薄膜と格子定数の近い白金が主として使用され、上部電極3は白金、金、アルミニウム等の金属が使用されている。このキャパシタを不揮発性メモリデバイスに適用して、この強誘電体薄膜のヒステリシス性を利用し、残留分極の反転による情報の書き込み・読み出しを行っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタでは、分極反転を利用して情報を記憶するため、分極反転可能回数がデバイスの寿命を決定する。

【0005】ところが、上記従来例のような強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタにおいて、下部電極に白金、上部電極に白金、金、アルミニウム等の金属を使用した場合には、情報の書き込み・読み出しのために強誘電体薄膜の残留分極の反転を繰り返し行くと、強誘電体薄膜と電極金属の間に元素やイオンの相互拡散がおこる。このため、キャパシタの残留分極値が減少するという問題点があり、メモリ用デバイスとしての寿命に問題があった。

【0006】文献 (Japanese Journal of Applied Physics Vol.30, No.9B, September, 1991pp.2159-2162) によ

2

れば分極反転が 10^9 回程度から残留分極値の減少が観測されており、残留分極の反転に伴う反転電荷量 Q_{sw} が半減している。この 10^9 回の分極反転サイクルで劣化するキャパシタでは、例えば $100\mu S$ の周期で情報の書き込み・読み出しを行う不揮発性メモリデバイスに応用した場合、約1日の寿命となり実用性はない。

【0007】そこで、本発明の目的は、不揮発性メモリに必要とされる 10^{13} 回以上の分極反転、すなわち情報の書き込み・読み出しを行っても、残留分極、あるいは残留分極の反転に伴う反転電荷量の減少がほとんどない強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタは、表面酸化処理により表面に酸化絶縁膜が形成された半導体基板上に、下部電極を形成し、その下部電極上に強誘電体薄膜を形成し、その強誘電体薄膜上に上部電極を形成した不揮発性メモリ用キャパシタにおいて、下部電極はアルミニウムを含む合金からなり、下部電極と強誘電体薄膜の界面にアルミニウムの酸化層を形成し、上部電極と強誘電体薄膜の界面に金属の酸化層を形成したことを特徴とするものである。

【0009】

【作用】上記の構成によれば、下部電極と強誘電体薄膜の界面に形成されたアルミニウムの酸化層、及び上部電極と強誘電体薄膜の界面に形成された金属の酸化層は、分極反転に伴う強誘電体薄膜と電極金属の間での元素やイオンの相互拡散を防止するので、残留分極、あるいは残留分極の反転に伴う反転電荷量の減少がほとんど起こらない。

【0010】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面を用いて説明する。図1に示すように、本発明による不揮発性メモリ用キャパシタは、表面に酸化絶縁膜5が形成された半導体基板4上に、下部電極2及び上部電極3が形成された強誘電体薄膜1を形成し、強誘電体薄膜1と下部電極2の界面、及び強誘電体薄膜1と上部電極3の界面には、各電極金属の酸化層2a、3aを形成した構成となっている。

【0011】具体的には、シリコン(Si)からなる半導体基板4の表面に、表面酸化処理により酸化シリコン(SiO_2)の酸化絶縁膜5を形成する。この酸化絶縁膜5上に、ニッケル(Ni)・クロム(Cr)・アルミニウム(Al)・鉄(Fe)からなるニッケル合金ターゲットを空気雰囲気中でスパッタして、 $0.1\sim 0.5\mu m$ 厚のニッケル合金薄膜からなる下部電極2を形成する。

【0012】その後、酸素ガスを導入し $1\sim 200$ パスカルの酸素雰囲気中に温度 $400\sim 600^\circ C$ で約10分

50

3

間保持すると、下部電極2の上部表面に、図2に示すように、アルミニウムが析出する。このアルミニウムが酸化されて酸化アルミニウム(AlO_x)の酸化層2aが形成される。図2は上記方法により形成された、図1に示す半導体基板4・酸化絶縁膜5・アルミニウムの酸化層2aのオージェ電子分光測定による組成の深さ方向の元素の組成比分布図である。

【0013】次に、アルミニウム酸化層2a上にレーザアブレーションで、強誘電体材料であるチタン酸ジルコン酸鉛(以下PZTと記す)薄膜1を形成(基板温度: 400~600℃、酸素圧力: 1~200パスカル、膜厚: 0.1~1 μ m)する。次に、PZT薄膜1上にレーザアブレーションにより、1~200パスカルの酸素雰囲気中で温度400~600℃にて、上部電極3の下の部分にあたる20~100nm厚のニッケル合金薄膜を形成する。このとき、酸素雰囲気のために、このニッケル合金薄膜は酸化され、PZT薄膜1と上部電極3の界面に膜厚数nm~20nmの酸化アルミニウム(AlO_x)の酸化層3aが形成される。その後、酸素ガスを排気し、レーザアブレーションを継続して、0.1~0.5 μ m厚のニッケル合金薄膜からなる上部電極3を形成する。

【0014】上記のようにして作成したPZT薄膜のキャパシタ(電極面積 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$)に、図3に示すような電圧 $\pm 10 \text{ VDC}$ 、パルス幅5 μ Sのバイポーラパルスを印加して、PZT薄膜の分極反転を繰り返し行い、反転電荷量 Q_{sw} を測定したところ、図4に示すように、 10^{13} 回の分極反転サイクルに於いてもほとんど反転電荷量 Q_{sw} の減少が見られなかった。

【0015】このキャパシタを、例えば100 μ Sの周期で情報の書き込み、読み出しを行う不揮発性メモリに応用した場合、 10^{13} 回の分極反転サイクルは約30年に相当し、実用上問題のない不揮発性メモリが実現できる。

【0016】なお、上記実施例では、強誘電体薄膜の材料としてPZTを用いたが、チタン酸バリウム等の他の強誘電体材料を用いてもよい。また、下部電極はシリコン酸化膜上に信頼性の高い強誘電体薄膜を効率よく形成するためにアルミニウムを含む合金が好ましいが、上部電極は酸化物を作りやすい金属を含んだものであればよい。

4

【0017】さらに、本発明は、下部電極と強誘電体薄膜の界面、及び上部電極と強誘電体薄膜の界面に金属の酸化層を形成することを特徴とするものであり、電極薄膜、及び強誘電体薄膜の形成法については、特に限定されることはなく、従来から公知の種々の薄膜形成法により各々の薄膜を形成してもよい。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタは、下部電極と強誘電体薄膜の界面、及び上部電極と強誘電体薄膜の界面に形成された金属の酸化層が、分極反転に伴う強誘電体薄膜と電極金属の間での元素やイオンの相互拡散を防止するので、残留分極、あるいは残留分極の反転に伴う反転電荷量の減少はほとんど起こらない。したがって、このキャパシタを不揮発性メモリデバイスに応用した場合、長寿命の不揮発性メモリデバイスが実現できる。さらに、強誘電体材料の性質に起因する、データ書き込み・消去の高速性、大きなキャパシタ容量による集積密度の向上、放射線耐性が強い等の効果が得られ、信頼性の高い、高集積度の不揮発性メモリデバイスを実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の不揮発性メモリ用キャパシタの断面模式図である。

【図2】図1に示す半導体基板4・酸化絶縁膜5・アルミニウムの酸化層2aの組成の深さ方向の元素の組成比分布図である。

【図3】本発明の実施例の不揮発性メモリ用キャパシタに印加したバイポーラパルスである。

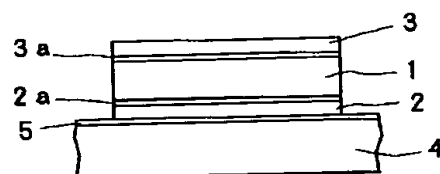
【図4】図3に示したバイポーラパルスを印加した時の反転電荷量 Q_{sw} の測定値をプロットした図である。

【図5】従来の強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ用キャパシタの断面模式図である。

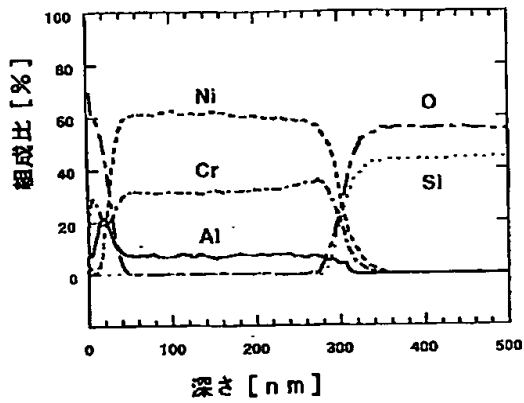
【符号の説明】

- 1 強誘電体薄膜
- 2 下部電極
- 2a アルミニウムの酸化層
- 3 上部電極
- 3a 金属の酸化層
- 4 半導体基板
- 5 酸化絶縁膜

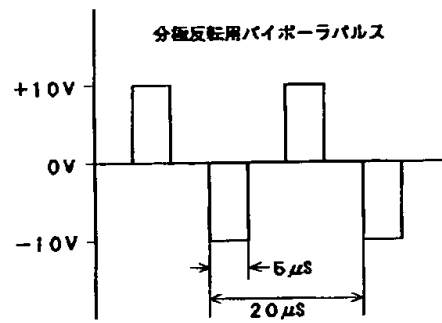
【図1】



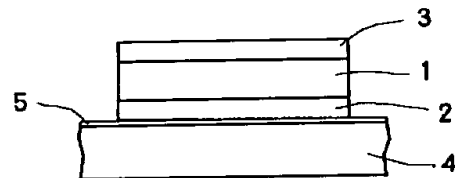
【図2】



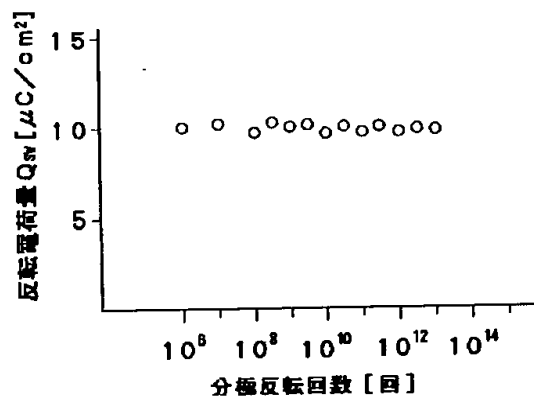
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01L 27/04

27/108

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the capacitor for non-volatile memory which used the ferroelectric thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the demand of the miniaturization of a memory device and non-volatile-memory-izing has been growing increasingly with progress of highly-efficient-izing of a computer, and a miniaturization. Meanwhile, a big capacitor capacity is obtained as a capacitor of a memory device using the high dielectric constant, and polarization reversal can be performed, and the ferroelectric material which has a non-volatile by the hysteresis is expected greatly.

[0003] The capacitor for non-volatile memory using the conventional ferroelectric thin film has composition which formed the lower electrode 2 in semiconductor substrate top 4 by which the oxidization insulator layer 5 was formed in the front face of scaling processing, formed the ferroelectric thin film 1 on the lower electrode 2, and formed the up electrode 3 on the ferroelectric thin film 1, as shown in drawing 5. And platinum with a ferroelectric thin film and a lattice constant near [the lower electrode 2] is mainly used, and, as for the up electrode 3, metals, such as platinum, gold, and aluminum, are used. This capacitor is applied to a nonvolatile memory device, the hysteresis nature of this ferroelectric thin film is used, and writing and read-out of the information by reversal of a remanence are performed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the capacitor for non-volatile memory using the ferroelectric thin film, in order to memorize information using polarization reversal, the number of times which can be polarization reversed determines the life of a device.

[0005] However, in the capacitor for non-volatile memory using a ferroelectric thin film like the above-mentioned conventional example, if reversal of the remanence of a ferroelectric thin film is repeated and is performed for writing and read-out of information when platinum is used for a lower electrode and metals, such as platinum, gold, and aluminum, are used for an up electrode, the counter diffusion of an element or ion will start between a ferroelectric thin film and an electrode metal. For this reason, there was a trouble that the remanence value of a capacitor decreased and the problem was in the life as a device for memory.

[0006] Reference (Japanese Journal of Applied Physics Vol.30, No.9B, September, 1991pp.2159-2162) Polarization reversal will be 10⁹ if it depends. Reduction of a remanence value is observed from the time grade, and the amount QSW of reversal charges accompanying reversal of a remanence is halved. This 10⁹ When it applies to the nonvolatile memory device which performs writing and read-out of information, for example with the period of 100microS in the capacitor which deteriorates in the polarization reversal cycle of a time, it becomes a life on abbreviation the 1st and is impractical.

[0007] Then, even if the purpose of this invention performs 10¹³ polarization reversal or more needed for non-volatile memory, i.e., writing and read-out of information, it is to offer the capacitor for non-

volatile memory using the ferroelectric thin film which does not almost have reduction of the amount of reversal charges accompanying reversal of a remanence or a remanence.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the capacitor for non-volatile memory using the ferroelectric thin film concerning this invention In the capacitor for non-volatile memory which formed the lower electrode on the semiconductor substrate by which the oxidization insulator layer was formed in the front face of scaling processing, formed the ferroelectric thin film on the lower electrode, and formed the up electrode on the ferroelectric thin film It is characterized by for the lower electrode having consisted of an alloy containing aluminum, having formed the oxidizing zone of aluminum in the interface of a lower electrode and a ferroelectric thin film, and forming a metaled oxidizing zone in the interface of an up electrode and a ferroelectric thin film.

[0009]

[Function] According to the above-mentioned composition, since the oxidizing zone of the aluminum formed in the interface of a lower electrode and a ferroelectric thin film and the oxidizing zone of the metal formed in the interface of an up electrode and a ferroelectric thin film prevent the element between the ferroelectric thin film accompanying polarization reversal, and an electrode metal, and the counter diffusion of ion, reduction of the amount of reversal charges accompanying reversal of a remanence or a remanence hardly takes place.

[0010]

[Example] Hereafter, one example of this invention is explained using a drawing. As shown in drawing 1, the capacitor for non-volatile memory by this invention forms the ferroelectric thin film 1 by which the lower electrode 2 and the up electrode 3 were formed on the semiconductor substrate 4 by which the oxidization insulator layer 5 was formed in the front face, and has become the interface of the ferroelectric thin film 1 and the lower electrode 2, and the interface of the ferroelectric thin film 1 and the up electrode 3 with the composition in which the oxidizing zones 2a and 3a of each electrode metal were formed.

[0011] Specifically, the oxidization insulator layer 5 of a silicon oxide (SiO_2) is formed in the front face of the semiconductor substrate 4 which consists of silicon (Si) by scaling processing. On this oxidization insulator layer 5, the spatter of the nickel-alloy target which consists of (Nickel nickel) chromium (Cr) (aluminum aluminum) and iron (Fe) is carried out in air atmosphere, and the lower electrode 2 which consists of a nickel-alloy thin film of 0.1 - 0.5-micrometer ** is formed.

[0012] Then, if oxygen gas is introduced and it holds for about 10 minutes at the temperature of 400-600 degrees C in 1-200-pascal oxygen atmosphere, as shown in the up front face of the lower electrode 2 at drawing 2, aluminum deposits. This aluminum oxidizes and oxidizing-zone 2a of an aluminum oxide (AlOX) is formed. Drawing 2 is the composition ratio distribution map of the element of the depth direction of composition by the Auger electron spectrometry of oxidizing-zone 2a of the semiconductor substrate 4, oxidization insulator layer 5, and aluminum shown in drawing 1 formed by the above-mentioned method.

[0013] Next, the titanate-acid lead zirconate (it is described as Following PZT) thin film 1 which is ferroelectric material is formed by laser ablation on aluminum oxidizing-zone 2a (substrate temperature : 400-600 degrees-C, oxygen pressure force : 1-200 pascals, thickness : 0.1-1 micrometer). Next, the nickel-alloy thin film of 20-100nm ** which is equivalent to the portion under the up electrode 3 at the temperature of 400-600 degrees C is formed in 1-200-pascal oxygen atmosphere by laser ablation on the PZT thin film 1. At this time, for oxygen atmosphere, this nickel-alloy thin film oxidizes and oxidizing-zone 3a of the aluminum oxide (AlOX) of several nm - 20nm of thickness is formed in the interface of the PZT thin film 1 and the up electrode 3. Then, oxygen gas is exhausted, laser ablation is continued and the up electrode 3 which consists of a nickel-alloy thin film of 0.1-0.5-micrometer ** is formed.

[0014] When voltage**10VDC and the bipolar pulse of 5micro [of pulse width] S as shown in the capacitor (5x10 to 4 cm electrode area 2) of the PZT thin film created as mentioned above at drawing 3 were impressed, it carried out by having repeated polarization reversal of a PZT thin film and the

amount QSW of reversal charges was measured, as shown in drawing 4, also in 1013 times of polarization reversal cycles, reduction of the amount QSW of reversal charges was hardly seen.

[0015] When this capacitor is applied to the non-volatile memory which performs informational writing and read-out with the period of for example, 100microS, 1013 times of polarization reversal cycles correspond in about 30, and non-volatile memory which is satisfactory practically can be realized.

[0016] In addition, in the above-mentioned example, although PZT was used as a material of a ferroelectric thin film, you may use other ferroelectric material, such as a barium titanate. Moreover, although a lower electrode has a desirable alloy containing aluminum in order to form a reliable ferroelectric thin film efficiently on a silicon oxide, an up electrode should just contain the metal which is easy to make an oxide.

[0017] Furthermore, this invention is not characterized by forming a metaled oxidizing zone in the interface of a lower electrode and a ferroelectric thin film, and the interface of an up electrode and a ferroelectric thin film, especially about the method of forming an electrode thin film and a ferroelectric thin film, is not limited and may form each thin film by the well-known various thin film forming methods from the former.

[0018]

[Effect of the Invention] Since the capacitor for non-volatile memory using the ferroelectric thin film concerning this invention prevents the element between the ferroelectric thin film accompanying polarization reversal in the oxidizing zone of the metal formed in the interface of a lower electrode and a ferroelectric thin film, and the interface of an up electrode and a ferroelectric thin film, and an electrode metal, and the counter diffusion of ion as explained above, reduction of the amount of reversal charges accompanying reversal of a remanence or a remanence hardly takes place. Therefore, when this capacitor is applied to a nonvolatile memory device, a long lasting nonvolatile memory device can be realized. Furthermore, effects, like the rapidity of the data writing and elimination resulting from the property of ferroelectric material, improvement in the accumulation density by big capacitor capacity, and radiation resistance are strong are acquired, and a reliable highly-integrated nonvolatile memory device can be realized.

[Translation done.]